

점착제 개발의 최근동향

빙 광 은 · 박 용 인

1. 서 론

우리 주변을 둘러보면 다양한 형태의 label, 양면 tape, seal, 메모지 등 점착제를 이용한 점착제품이 매우 많다. 이처럼 점착제품의 이용이 다양한 것은 '누구라도, 어디든지, 언제라도 붙일 수 있다'는 점착제의 기능과 편리성에 기인하며, 용도에 따라 다양한 기능을 부여하므로써 놀라울 정도로 넓은 분야에 걸쳐 제품이 발달되었기 때문이다.

점착제품은 이후 서술되는 것처럼 점착제, 기재, 이형제(또는 이형지(release liner))라고 하는 3층구조로 되는 적층재로서 용도에 따라서 4층, 5층으로 구성하는 것도 가능하기 때문에 활용가능성은 거의 무한하다고 할 수 있다.

본고에서는 이러한 다양한 기능과 장점을 갖고 있는 점착제 일반, 지구환경 보전차원의 환경친화 점착제의 기술 개발 동향에 대해 살펴보고자 한다.

2. 점착제와 점착제품

2.1 점착 및 점착제의 의미

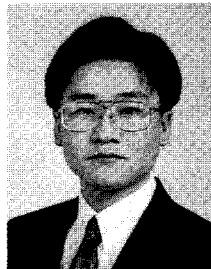
「점착」과 「점착제」를 과학적으로 명확하게 정의하기는 어려운 부분이 많다. 점착제는 「감압성 점착제(pressure sensitive adhesive, PSA)」라고도 불리워지고 있으며, 일반적으로 「물, 용제, 빛, 열 등의 driving force를 필요로 하지 않고 指壓같은 극히 작은 압력으로 다른 물체의 표면에 점착이 가능하고, 이것을 다시 떼어낼(박리, peel) 경우에 피착물을 오염시키지 않고 쉽게 떨어지는 점착제」로 정의되고 있다.

KS A 1106 및 JIS Z-0109에 정의된 「점착」과 「점착제」의 내용을 살펴보면,

「점착」: 「점착」의 한 종류로 일반적인 점착. 일반적으로 영구점착에 대해 사용되고 있는 용어. 특징으로서 물, 용제, 열 등을 사용하지 않고 상온에서 단시간, 극히 작은 압력을 가하는 것으로 점착이 가능하고, 또한 응집력과 탄성을 가지고 있어 강하게 점착하나 딱딱한 평판으로부터는 박리가 가능하다. 단, 후처리에 의해 영구점착으로 되는 것도 있다.

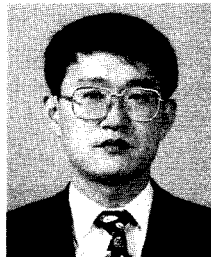
「점착제」: 상온에서 점착성을 갖고, 작은 압력으로 피착물에 점착하는 물질로 설명하고 있다.

일반적으로 점착제품이란 점착제를 각종 기재에 도포한 것을 말한다. 그러나 현재는 상기의 정의에 여러가지 새로운 기능들이 추가되고 있으며, 용도도 확대되어 영구



빙광은

1990 성균관대 섬유공학과(B. S)
1992 성균관대 섬유공학과(M. S)
1992~ (주)SKC 중앙연구소
현재 코팅개발 연구실 연구원



박용인

1982 한양대 화학공학과(B. S)
1984 한양대 화학공학과(M. S)
1985~ (주)SKC 중앙연구소
현재 코팅개발 연구실 선임연구원

Recent Trend in the Development of Pressure Sensitive Adhesives

(주)SKC 중앙연구소(Kwang-Eun Bing and Yong-In Park, SKC Ltd., R&D Center, 460, Chunhung-Ri, Songgo-Eup, Chunan-City Chungnam, 333-830, Korea)

점착용으로 사용되고 있는 실정이기 때문에 '쉽게 박리가 가능하다'는 기능에 있어서는 명료하지 않은 부분이 있다.

한편, 「접착」 및 「접착제」에 대해 JIS K 6800에서 정의된 것은 다음과 같다.

「접착」: 접착제를 매개로 화학적 혹은 물리적인 힘, 또는 양자에 의해 두개의 면이 결합하는 상태

「접착제」: 물체 사이에 존재하여 물체의 결합을 가능하게 하는 물질

위의 정의들로부터 살펴본 바와 같이 점착제도 접착제의 일부로 볼 수 있으며, 접착제중에서 점착제의 위치를 이해하기 위해 표 1에 F. W. Reinhart¹의 「접착제의 분류」를 인용한다.

점착제는 구성수지별, 용도별, 형태별 등 여러가지로 분류되고 있지만, 상기 분류는 접착제에 필요한 피착물의 표면을 적시기 위한 유동화와 점착을 완결하기 위한 고화라고 하는 두개의 메카니즘으로 분류한 것이다. 다시 말하면 점착의 과정으로 분류한 것이다.

표 1에서 볼수 있듯이 점착제가 다른 접착제와 크게 다른 점은 가하는 힘(압력)만으로 충분히 점착되는 사용상의 편리성과 다시 떼어낼 수 있다는 것이다. 따라서 점착제는 접착제에 비하여 응집력도 낮고 응력완화가 빠르며 외력에 대해 쉽게 유동하지 않으면 안된다. 때문에 점착제의 거동은 점탄성을 가져야만 한다. 이러한 기능과 편리성 때문에 점착제의 용도는 점착 tape, 점착 label 등과 같이 소비자들이 쉽게 사용할 수 있는 가공제품들이

고, '누구라도, 어디에도, 언제라도 붙일 수 있다'는 큰 특징을 갖고 있다.

점착제가 도포된 가공제품의 사용은 특별한 기계에 의한 작업이 필요한 것이 아니라 붙이는 것으로 바로 점착이 완결된다. 그러나 점착강도라든지 내열성 등에는 한계가 있어 점착 대상으로 보면 경량의 용도가 대부분이다. 최근에는 점착제의 개량이나 개질에 의해 공업적인 용도, 즉 중량의 용도까지 분야가 확대되고 있다.

2.2 점착제품의 구성과 기능

점착 tape, 점착 label로 대표되는 점착제품은 점착제, 기재, 이형제(혹은 이형지)의 3재료를 기본 구성재료로 하고 3층 이상의 다층구조로 되어 있어 roll상 및 sheet상으로 제공되고 있다(그림 1). 또한 점착제품은 구성재료의 기능을 복합하여 하나의 제품기능을 갖게할 수 있으므로 표 2에 나타난 것처럼 각 기능을 갖는 대표적 제품이 여러가지 있을 수 있다.

3. 점착제의 3대 물성

점착제의 주요성능은 점착성이며 이 성질은 초기 점착력(tack), 점착력(peel adhesion), 응집력(shear 또는 holding power)의 점착제 3대 물성으로 표현된다.

3.1 초기 점착력(Tack)

Tack 또는 감압성 tack (pressure sensitive tack)은 ASTM, PSTC (pressure sensitive tape council),

표 1. 점착제의 분류

점착제의 종류	유동화(적용방법)	고화(점착과정)	예
Solvent-Sensitive 용제형	용매에 용해, 분산	용매의 증발	• 용액형 : 고무계, EVA계 • Emulsion형 : Acryl, EVA, 고무계
Pressure-Sensitive 감압형	압력	레올로지적 고화*	• 점착제 일반 (Acryl계, 고무계)
Temperature-Sensitive 열감응형	열에 의해 용융	냉각에 의해 고화	• EVA계 공중합체, Polyamide • SBS, SIS 등의 Block 공중합체
Reaction-Sensitive 반응형	지분자 반응물	열, 빛, 경화제 등에 의한 화학반응으로 고분자가 되어 고화	• 열경화 : Phenol, Melamine계 점착제 • 경화제 경화 : Epoxy계, 차세대 Acryl계 점착제 • 광경화 : 변성 Acryl계 점착제 • 순간점착제 : cyanoacryl계 점착제 • 열기성점착제 : methacryl계 점착제

* 정적인 압력(예로, 지압정도의 작은 힘)에는 쉽게 유동하지만(감압성), 0.1~10cm/sec 정도의 일상적인 박리속도(Peel Speed)에서는 거의 고체와 같은 저항거동을 한다. 이러한 레올로지적 성질에 의해 나타나는 고체적 저항력을 레올로지적 고화라고 칭한다.

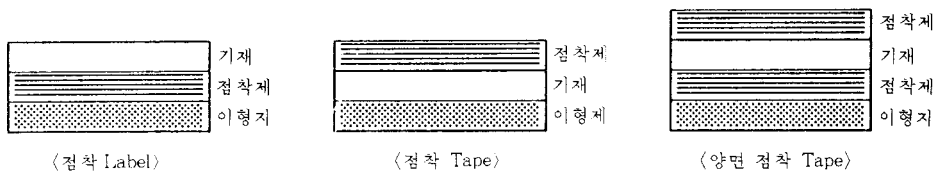


그림 1. 대표적인 점착제품의 구조.

표 2. 점착제품의 기능별 구분과 제품

기능	제품 예
표시 식별	표시 Label, 가격표시, name plate(명판), 운송전표, 통로안내 Tape, 도로표지, 배관식별 Tape, 수송차량 Marking
장식	Sticker, Stripe Tape, 벽지
보호	보호 Tape, 방식 Tape, Masking Tape, 차광 Film
포장, 봉인	OPP Tape, 布Tape, Seal, 개봉표시 Label(비밀유지), Kraft Tape, 위조방지 Label
방재, 안전	비산방지 Film, 전기절연 Tape, 미끄럼방지 Tape, 난연 Tape
고정, 결속	양면점착 Tape, 결속 Tape, 기저귀용 Tape
정보 전달	액정용 점착편광 Film, 전산용품 Tack지, Memo Pad
의료	심전도용 전극고정 mount, 반창고, 경피흡수약

JIS 등에 「점착제 표면이 피착물의 표면에 용제 및 열 등의 에너지를 사용하지 않고 그 자체의 작은 압력에 의해 단시간내에 점착가능한 기능」으로 정의되어 있고 점착제와 피착물을 단시간에 분리하는데 필요한 힘으로서 측정된다.

Tack은 밀도나 modulus 등과 같은 단순한 물질의 특징이 아니며 점착제 표면이 다른 물질과 접촉하는 과정에서 발생하는 화학적, 물리적 성질이 복합되어 나타나기 때문에 점착제와 피착물의 조성과 관계된 결합형태, 점착제의 기본적인 화학적, 물리적 성질 및 실제 응용에 있어 점착제의 기능을 파악, 예측할 수 있는 정보를 제공해 준다.

Tack의 평가에는 다양한 방법이 있으나 대표적인 방법으로 PSTC의 Rolling Ball Tack, ASTM의 Probe Tack, JIS의 J. Dow 방식에 의한 경사식 Ball Tack법이 있다.

3.2 Peel Adhesion(점착력 또는 점착력)

점착력은 피착물(표준은 stainless steel) 표면으로부터 점착제 또는 점착 tape를 박리(peel off)시킬 때 박리에 대한 저항력으로 나타나는 물성이다. 따라서 점착력은 점착제와 피착물의 계면에서 발생하는 일종의 파괴현상(failure)에서 비롯되는 힘이며 평가방법은 일정한 박리 속도에서 행한다. 이때 피착물 표면에 점착제가 남지않고 박리되는 경우를 점착과피(adhesion failure)라 하며 피착물 표면에 점착제가 남는 경우를 응집과피(cohesive failure)라 한다.

일반적인 점착력은 피착물로부터 tape를 180° 각도로 박리시킬 때 걸리는 하중으로 평가하며 안정된 물성치를 얻을 수 있는 장점이 있으나 제품의 기재로 사용되는 물질의 성질에 지배되는 요소가 많기 때문에 주의가 요구된다.

3.3 Shear Adhesion 또는 Holding Power (유지력, 응집력)

점착제는 본질적으로 외력에 의해 유동하기 쉽기 때문

에 내 creep성을 평가하는 것이 실용상 중요하다. 유지력은 일정 하중하에서 점착 tape의 밀림 저항성을 나타내는 것으로 일정압력으로 표준 피착물의 표면에 시료를 고정하고 피착물 표면에 대해 평행방향의 일정하중에 의해 미끄러지는 거리 또는 떨어질 때까지 걸린 시간으로 측정된다.

이 물성은 점착제의 점도, 분자량, 점착제의 가교정도, 시험편의 형상 등에 의해 영향을 받고 점착제층 두께에 반비례 한다. 실제로는 사용조건과의 대응을 고려하여 하중과 측정온도의 설정이 중요하다.

4. 점착제의 기본적 구성

점착제는 앞서 말한 바와 같이 점탄성을 나타내는 거동을 하지 않으면 안되므로 점착제에 비해서 응집력이 낮고 응력완화도 빨라 외력에 대해서 쉽게 유동할 수 있어야 한다. 이를 위해 점착제는 고분자 탄성체와 점성체(또는 점착부여제)의 2성분으로 되는 것이 기본이다.

점착제를 구성하는 원재료로 구분하면, 고무(rubber)계, acryl계, vinyl계, silicone계로 구분할 수 있고 표 3²의 구성성분으로 나타낼 수 있다.

4.1 고무계 점착제³

고무계 점착제는 천연고무 또는 합성고무와 점착부여수지(tackifier)를 주체로 한 것이며, 여기에 용도에 따라 산화방지제, 가소제, 안료 등을 첨가하여 만든다. 고무계 점착제는 일반적으로 상기의 주제 및 첨가제를 기계적으로 milling하여 toluene이나 heptane 같은 속건성의

표 3. 점착제의 구성

[1] 탄성체
(1) Diene계 탄성체 : 천연고무(NR), SBR 공중합체, Isoprene 공중합체, Butadiene 공중합체, Chloroprene 공중합체 등
(2) Ethylene계 탄성체 : Acryl산 Ester계 공중합체, Vinylether 공중합체, EVA 등
(3) 축합계 탄성체 : Polyurethane, Silicone 등
[2] 점성체
(1) 점착부여수지 : Rosin 및 유도체, Terpene-Phenol Resin 및 유도체, 석유수지 등
(2) 가소제
(3) 고분자 저중합물 : [1]의 저중합물
[3] 점착조정제
(1) [1] 및 [2]의 일부
(2) 공중합성 monomer (graft)
(3) 관능성 monomer
(4) 가교제
[4] 첨가제
(1) 노화방지제
(2) 안정제
(3) 착색제

비극성 유기용매에 용해된 상태로 도포된다. 대표적인 고무계 접착제로 역사가 오래된 Beiersdorf의 반창고 (1882년), 1920년대의 black tape, masking tape 등을 들 수 있으며 이것이 본격적으로 연구된 접착제로 볼 수 있다.

고무계 접착제는 접착제에 필요한 점착력이 뛰어나며 비교적 넓은 범위의 피착물에 잘 붙는 장점이 있으나, 내후성이 떨어져 제품으로서의 내구성이 떨어지는 문제점을 갖고 있다. 고무계 접착제에 사용되는 원료들에 대해 간략히 살펴보면,

가) 고무종류

천연고무

합성고무 : SBR, SBS, SIS, SEBS, SEPS 등

나) 점착부여수지 : 고무 자체만으로 점착력, tack 등의 점착물성을 발휘할 수 없기 때문에 점착 3물성의 균형을 이루기 위해 첨가되며 크게 다음과 같은 종류가 있다.

rosin 및 그 유도체 : wood rosin, 중합 rosin의 glycerol ester 및 pentaerythritol ester화물 또는 그 부분수침 및 완전수침화물

terpene resin : α -pinene, β -pinene의 중합물

petroleum resin : C₅, C₉계 중합물

점착부여수지의 첨가량에 따른 일반적인 점착제의 물성변화를 그림 2에 나타냈다.

다) 산화방지제 : 고무는 일반적으로 불포화 이중결합을 가지기 때문에 산화에 대한 저항력, 특히 UV에 의한 이중결합의 파괴로 응집력의 저하 등 내후성이 나빠지게 된다. 이를 방지하기 위해 아래의 산화방지제가 첨가된다.

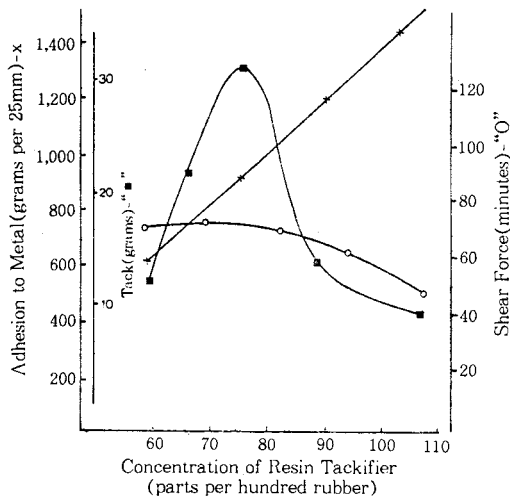


그림 2. 점착부여수지 양에 의한 물성변화.

- amine계 : N-N' di- β -naphthyl-1,4-phenylenediamine
- phenol계 : 2,5-di-(tert amyl)hydroquinone
2-2'-methylene bis(4-methyl-6-tert butylphenol)

라) 가소제 : 고무계 접착제에 가소제의 첨가는 점착력, 응집력을 저하시키는 요인이 되나 가소제의 종류에 따라 Tack의 향상에 큰 영향을 미친다. 일반적으로 mineral oil, lanolin 등이 사용된다.

마) 안료 : 점착제에 색을 부여할 목적으로 사용되며 TiO₂나 clay 또는 점착제의 기능을 향상시키기 위해 filler의 개념으로 ZnO 등이 첨가되기도 한다. 입자 size는 0.01~0.03 μ m 정도이며 양은 2~8% 정도가 적당한 수준이다.

4.2 Acryl계 접착제³

Acryl계 접착제는 고무계 접착제를 대체하여 급속히 늘어나고 있는 접착제이며 용제형, 수계 emulsion형, hot melt형, 100% solid 반응형 접착제 등 폭넓은 형태로 사용이 가능한 접착제다. Acryl산 ester의 공중합체를 주성분으로 하고, 기본적으로는 점착부여수지를 필요로 하지 않고 자체만으로 점착성능을 나타낸다. 고무계 접착제에 비하여 내후성, 내열성, 내한성, 내유성 등이 뛰어나고 여러가지 목적 및 용도에 맞추어 비교적 쉽게 만들 수 있다. 따라서 점착제품이 현재와 같이 다종다양한 용도로 사용될 수 있게된 것은 acryl점착제의 출현에서 비롯되었다고 할 수 있다.

그러나 acryl 점착제라고 해도 polyethylene이나 polypropylene 등의 polyolefin계 plastic에는 점착성이 다소 부족한 물성을 갖고 있다. 이러한 물성을 개선하기 위해 acryl계 점착제에도 점착부여수지를 첨가해 polyolefin에 대한 점착성을 높이는 방법이 있다.

일반적인 acryl 점착제의 monomer 조성은 alkyl기의 탄소수가 4~17개인 alkyl acrylate나 methacrylate로 이루어지며 용제중합, emulsion중합 등 다양한 중합방법으로 얻어진다. Homopolymer 자체로는 점착제로 사용될 수 없으며 각각의 acryl산 ester의 조성비를 변환시켜 요구되는 물성을 얻는다. 일반화된 acryl계 점착제의 구성성분 및 조성비는 다음과 같다.

- 점착성분 (main monomer) : 50~90%
2-ethylhexyl acrylate (2-EHA), n-butylacrylate (n-BA), 2-ethylacrylate (2-EA), n-octylacrylate 등
- 응집성분 (modifying monomer) : 10~40%
methacrylate, vinylacetate, styrene 등
- 관능성분 (functional monomer) : 2~20%

Acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid 등 또한 상업적으로 주로 사용되는 monomer와 homopolymer의 T_g를 표 4에 나타냈다.

표 4. Acryl계 점착제용 monomer와 homopolymer의 T_g

Homopolymer		T_g (°C)
Poly(acrylic acid)		106
Poly(methacrylic acid)		228
Poly(vinyl acetate)		30
Poly(vinyl pyrrolidone)		54
Poly(ethylene glycol dimethacrylate)		132
Ester group	acrylate	methacrylate
methyl	9	105
ethyl	-22	65
isopropyl	-5	81
n-propyl	-52	33
isobutyl	-40	48
n-butyl	-54	20
t-butyl	43	107
n-pentyl	--	10
n-hexyl	--	-5
2-ethylhexyl	-70	--
n-octyl	-80	-20
n-decyl	--	-60
n-dodecyl	--	-65
isobornyl	--	-114

4.3 Vinyl계 점착제

Vinyl계 점착제는 vinyl ether와 acrylate의 공중합체를 주체로 한 것이며 현재는 acryl계 점착제의 출현으로 사용이 미미하나 무용제형 점착제의 점착력 강화, polyurethane계 점착제에 첨가하여 물성변환을 주는 점착제로 검토되고 있다.

4.4 Silicone계 점착제

Silicone계 점착제는 분자쇄 말단에 관능성 silanol (SiOH)기를 갖는 고분자량의 polydimethyl siloxane 혹은 ploydimethyldiphenyl siloxane으로 되어있는 점착제이다. 이 점착제는 넓은 온도범위에서 넓은 범위의 재료에 점착되고 내후성, 내수성, 내열성, 전기특성 등이 뛰어나다. 앞으로 기대할만한 점착제지만 매우 고가이기 때문에 현재는 특수한 용도의 점착 tape나 점착 label 이외에는 사용되고 있지 않다.

기타 점착제에는 polyester, polyurethane을 주체로 한 점착제가 있으나 아직 상업적으로는 사용되고 있지 않다.

점착제에는 이상과 같이 원료면에서 보는 방법과 형태면에서 보는 방법이 있으나, 최근에는 형태면으로 보는 예가 많다. 세계 각국의 공문제로서, 1970년대의 석유문제를 계기로 시작된 에너지 절약, 자원 절약, 공해의 해결대책으로서 종래의 용제형 점착제에서 무용제형 점착제로 형태가 옮겨가는 것으로 볼 수 있다.

점착제를 형태로 분류하면 표 5와 같다. 유기용제를 용매로 한 용제형 점착제는 점착제의 근간을 이루고, 역사적으로 오래되었으며 점착 기초기술의 확립을 가져왔으나 앞서 서술한 이유로 점차 다른 형태로 변화되어 가

표 5. 점착제의 형태분류

〈용제계형〉
(1) 용제형 점착제 : 천연고무계, 합성고무계, Acryl계
(2) 비수계 Emulsion형 점착제 : Acryl계
〈무용제계형〉
(3) 수계 Emulsion형 점착제 : Acryl계, 합성고무계
(4) 수용성형 점착제 : Acryl계, Vinyl계
(5) 무용제형 점착제
① Hot Melt형 점착제 : Diene계, EVA계
② 액상경화(UV, EB)형 점착제 : Acryl계, Diene계

표 6. 각종 점착제의 상대비교

비교항목	용제계형		Emulsion형	Hot Melt형
	고무	Acryl	Acryl	고무/Resin
Solid (%)	20~60	30~50	40~60	100
점도 (cps)	2,000~100,000	500~2,000	200~20,000	50,000(150°C)
제품가격	低	高	低	中
화기위험성	大	大	—	—
배합난이도	易	易	中	難
대기방출	規制有	規制有	—	—
소비에너지	大	大	大	小
설비면적	大	大	大	小
세정성	良	良	良	劣
점착성	優	優	良	優
기재와 밀착성	優	優	良	優
내습/내수성	優	優	劣	優
내열응집력	良	良~優	良	劣
내용제성	劣	良	良	劣
경시안정성	良	優	優	劣
내자외선성	劣	優	優	劣
투명성	劣	優	優	劣

까운 일본에서는 수계 emulsion형의 점착제가 정착되어 가고 있고, 미국 및 유럽에서는 수계 emulsion외에도 hot melt형 점착제의 정착이 이루어지고 있다.

점착제는 구성하고 있는 원료나 형태로 각각의 특징이나 장점을 가지고 있으므로 그것을 감안한 사용이 이루어지고 있는 것이 현실이다. 대표적인 점착제의 성능과 특징을 표 6에 나타냈다.

5. 점착제의 기술동향

1970년대 세계적으로 대두되었던 공해문제, 석유자원 문제, 1990년대의 지구 규모의 환경문제는 점착제 및 점착제품 생산산업에 큰 영향을 주었으며, 이로 인해 무공해형 점착제로서 점착제의 무용제화에 대한 관심과 연구가 진행되어 왔다. 표 5에 나타난 점착제의 형태를 여러가지 관점에서 검토한 내용을 표 7과 표 8에 나타냈다. 결과적으로 향후 20년간 점착제 기술개발의 중심은 무용제형 점착제의 개발로 집약될 수 있다는 것을 의미한다. 여기서 무용제형 점착제의 최근동향을 살펴보고자 한다.

표 7. 점착제 형태별 20년후의 장래 전망

점착제 형태 비교항목	Adesive Systems Handicaps					
	용제형	수계형	Hot Melt	반용형	분체형	Film형
환경규제	4	0	0	1	0	0
원부원료 수급	3	0	2	1	1	1
설비장치 비용	0	2	2	1	2	2
에너지 소비	3	5	1	0	1	1
인력 비용	0	1	3	3	2	2
Handicap Total	10	8	8	6	6	6

표 8. 점착제 형태별 경제성 및 환경/안전성 비교

• 경제성 비교

비교항목	용제형	수계형	Hot Melt	반용형(100%)
에너지 소비	2	3	1	0
제조 비용	2	3	1	1
설비 비용	4	3	2	1
점착제 가격	1~3	2	1	4

• 환경/안전성 비교

비교항목	용제형	수계형	Hot Melt	반용형(100%)
공기 오염	4	1	1	1
화재 위험	4	1	2	3
작업자 위생 (독성,위해)	3	1	1	3

5.1 수계 Emulsion형 점착제

수계 emulsion형 점착제는 오래전부터 무용제형 점착제의 선두로 등장하였고, 이 중에서도 반이상이 acryl계이며 현재는 점착제 시장에 완전히 정착되어 있다. 특히 미국과 일본에서 환경규제의 강화에 의해 용제형에서 수계 점착제로의 기술개발이 진행되어 그 결과 수계 acryl emulsion 점착제에 의해 용제형 점착제가 사용되고 있던 부분이 많이 대체되고 있는 실정이다.

한편, 유럽에서도 환경을 보호하는 관점에서 10년전부터 적어도 점착 label은 수계 점착제로 변경하려는 노력이 계속되어 현재는 점착 label은 대부분이 수계 acryl emulsion 점착제가 사용되고 있다. 세계의 환경문제를 생각하면 어느면으로 보나 수계 emulsion형 점착제가 용제형보다 유리한 위치에 있다. 더불어 hot melt형과 액상 경화형등의 무용제형에 비해 범용성이 있고 성능향상의 가능성도 크다. 이 이유로 용제형으로부터 수계 점착제로의 전환은 빠르게 진행되고 있는 상황이다. 그러나 그 기본은 수계 emulsion형 점착제가 지금까지의 용제형 점착제의 품질과 기능에 필적할 수 있어야 한다는 것이다. 따라서 지금부터 기술개발의 초점은 수계 emulsion형과 용제형과의 성능에 있어서 차이를 얼마나 줄이느냐에 있다. 현재 수계 emulsion형 점착제는 acryl계가 중심으로 용제형의 품질과 기능을 갖고 있지만 투명성과 내수, 내열성 등의 내성면에서 떨어진다. 이 때문에 점착제의 기술개발은 대부분 수계 acryl emulsion 점착제의 내성을 높이는데 관심을 기울이고 있다. 이 사실은 세계의 특허를 중심으로한 기술 정보를 보아도 잘 알 수 있다.

이에 의하면 점착 물성의 균형(balance), 내수성의 향상, polyolefin에 대한 점착성 향상, 재박리성, high solid(고농도화), 도포적성, 저장안정성 등에 개발의 목표를 두고 있다. 한편 이를 위한 기술적 수단은 중합방법, 유화제의 선택, blend, 가교, monomer 조성 등의 순으로 요약할 수 있다. 이 경향은 수년간 변함없이 emulsion에 있어서의 기술과제로 남아 있다. 위에 언급된 기술적 수단에 대해 간단히 살펴 보고자 한다.

Blend에 의한 물성의 향상이나 개량은 혼한 수단이다. 특히 emulsion에 있어서는 서로 다른 종류를 혼합할 수 있으므로 품질의 개량이나 기능을 부여하는데 있어 매우 중요한 수단이라 볼 수 있다.

중합방법에 의한 물성의 향상이나 내수성 향상을 기하는 것은 중요한 기본 수단이다. 예를 들면, acryl polymer의 농도를 65% 이하가 되게 유화제로 중합한 다음 한번 더 중합하는 2단계 중합을 함으로써 점착력과 응집력이 모두 확보된 물성을 보이고 내습성, 내수성까지 뛰어난 점착제를 얻은 예가 있다. 이 emulsion형 점착제의 경우 N-methyl기 등을 함유한 불포화 monomer 및 di-vinyl benzene 등 가교성 불포화 monomer를 2단계 중합단계에서 monomer로 사용하였다. 이 경우 외부 가교제를 함유하지 않고도 높은 점착력, 응집력을 나타내며 내반발성, 내습성, 내수성 등이 매우 뛰어나다.

Hydrosol은 미립자의 고분자량 polymer의 수분산체인데 emulsion과 용제형의 양쪽 특성을 가지고 있어서 이전부터 emulsion 점착제의 물성향상의 한가지 방법으로 흥미를 끌어들였다. 예를 들면, acrylic ester와 산성기를 갖는 불포화 monomer와의 copolymer로 평균입경(average particle size) 0.01~0.1 μ m의 hydrosol을 만들고, 여기에 다관능성 불포화 monomer와 acryl ester를 가하여 중합한 hydrosol은 점착력과 응집력이 크고 막형성(成膜性)과 내수성이 뛰어난 점착제가 된다는 보고가 있다.

그외에 벤조구아나민수지나 폴리글리시딜화합물을 가교제로 사용한다든지, 중합중에 점착제 polymer와 동시에 중합되는 특수한 유화제를 사용하여 물성을 개량한 보고도 있다.

수계 emulsion형 점착제의 기술과제인 내습성, 내수성을 향상하는 것은 유화제의 양을 줄이든지 다단중합과 같은 방법으로 상당히 진전되고 있고 다른 기능까지 부여할 수 있는 정도까지 진행되어 앞으로의 발전이 기대되고 있다.

수계 acryl emulsion 점착제에 점착부여수지(tackifier)를 가하는 것은 물성을 향상시키는 수단으로서 효과적이라는 것은 잘 알려져 있고 실용화되고 있다. 그러나 이 수단이 결코 새로운 것은 아니다. 일반적으로 acryl계 점착제는 점착부여수지를 필요로 하지 않지만 여러가지

기능이나 넓은 응용범위가 필요할 때 다른 polymer를 같이 사용하지 않으면 안된다. 그중에서도 점착부여수지의 첨가는 목적을 달성하는데 매우 유용하다. 보통은 시판되는 점착부여수지를 첨가하여 물성을 조정하는데 여기서는 다른 움직임이 나타났다. 하나는 시판되는 점착부여수지에 적합한 acryl emulsion을 개발하는 움직임이고, 또 하나는 시판되는 acryl계 emulsion 점착제에 뛰어난 성능을 주는 점착부여수지를 개발하는 움직임이다.

예를 들면, T. G. Wood⁷ 및 S. W. Medina⁸는 시판되는 점착부여수지 emulsion을 가하여 우수한 성능을 나타낼 수 있는 acryl계 emulsion 점착제를 개발하였으며 이 혼합계의 기계적 특성, tack 등에서 acryl계 점착제에 대한 점착부여수지의 부가에 따른 tack의 물리적 모델을 설명하였다. 이들은 연화점(softening point) 60°C 이상의 수지를 적합한 수준으로 혼합하면 유용한 성능을 나타내어 종이 label의 제조에 필요한 비용절감 효과와 tack, polyolefin에 대한 점착성과 우수한 가공특성을 가진 점착제를 얻을 수 있다고 보고하고 있다. 더욱이 점착제의 성능이 수지의 연화점에 의존하는 것과 점탄성에 미치는 점착부여수지의 효과는 서로 대응하는 것으로 결론짓고 있다.

한편 목표로 하는 점착성을 얻기 위하여 독특한 수지를 설계한다든지, wet상태로 상용성을 갖게하고 혼합계의 안정성을 높인다든지, 수지의 기능적 특성을 유지하면서 시판되는 acryl계 emulsion 점착제의 성능향상에 적합한 점착부여수지 emulsion을 개발하는 등의 개선활동이 이루어지고 있다. 보고에 의하면 적합한 수준(약 20%)에서는 polyethylene에 대한 점착력과 tack이 개선되었다고 한다. 그러나 점착제와 수지에는 각각의 선택성이 있다. 또한 점착부여수지의 존재하에 acryl공중합체를 중합하는 방법이 있는데, 예를 들면 점착부여수지의 emulsion내에서 ethylene성 불포화 monomer를 중합한 후, 특성의 alkylacrylate monomer류를 유화중합하여 물성과 투명성이 좋고 넓은 온도범위에서 polyolefin에 점착력이 뛰어난 점착제를 만들 수 있고, 또는 방향족메틸렌수지의 존재하에 acryl공중합체를 유화중합하여 polyolefin에 점착성이 뛰어나고 응집력을 갖는 점착제를 만드는 방법도 보고되고 있다.

이처럼 점착성능에 여러 기능을 부여하기 위해 설계단계서부터 점착제 고분자와 수지 자체의 개선을 하고 있는 것은 새로운 움직임이라 볼 수 있다. 그러나 위에 언급된 어떠한 개선방법도 점착부여수지 emulsion을 사용하기 때문에 내수성이 용제형 점착제에 비해 떨어지게 되고 이를 방지해야 하는 것이 과제로 남는다.

Elastomer계 emulsion 점착제는 acryl계에 비해서 내성이 약한 점이 있으나, 점착력의 크기, 초기점착력, polyolefin과 같은 표면에너지가 낮은 재질의 표면에 대

한 우수한 점착성 때문에 자주 검토 대상이 되고 있는 점착제이다. K. F. Gazeley 등의 연구에 대하여 沖倉⁹가 고찰하고 있다. 이에 따르면 고무는 평균분자량이 70,000~300,000이 적절하고 점착부여수지는 rosin계 보다 지방족계가 점착력도 높고, 수지 첨가율이 rosin계는 약 20%, 지방족계에서는 약 10%일 때 접착과피에서 응집과피로 변하고 있다고 보고하고 있다.

최근 delayed tack 점착제가 일본 및 미국시장에 출현하고 있다. 이 점착제는 열가소성수지 emulsion에 가소제와 점착부여수지를 분산시킨 것으로 감열 label에 쓰이고 있다. 이는 이행지가 필요없는 label로서 환경문제가 대두되는 요즈음의 상황으로 볼 때 수요의 증가가 예상되고 기술개발이 계속되리라 생각된다.

미래 수계 emulsion형 점착제 시장의 요구는 환경문제에 대한 대응과 맞물려 점점 다양화되어 가고 있기 때문에 지금까지 도달된 성능 이상의 기술개발과제가 잇달아야 한다. 지금까지는 耐性的의 강화라는 면에서 기술개발이 진행되었지만 앞으로는 환경문제에 대응하는 것과 기능화라는 두가지를 동시에 추구해야만 할 것이다.

5.2 Hot Melt형 점착제

Hot melt형 점착제는 무용제형으로서 여러가지 유리한 점을 갖고 있어 일찍부터 연구나 실용화를 위한 검토가 진행되어 왔다. 그럼에도 hot melt형이 정착되지 않은 이유는 hot melt형 점착제가 소비자형 상품 및 그 용도가 많고 용제형이나 emulsion형과 품질, 가격면에서 경합하는 입장이기 때문이다. Hot melt형 점착제는 원료비가 약간 높은 면도 있지만 제조단계, 도포단계에서 유기용제를 전혀 사용하지 않고 용융상태로 취급할 수 있기 때문에 설비비 및 설치면적이 적고, 생산성이 좋은 유리한 점도 많은 매력있는 점착제이다. 그러나 내열성, 내노화성, 내온도의존성, 내이행성 등 품질면에서 결함이 있기 때문에 급속한 발전은 기대하기 어렵다. 이 결함을 해결하기 위해 원료 polymer의 개질이나 조제의 개발이 행해져 많은 수의 보고나 특허가 나와 있다.

그 하나로 SEBS block 공중합체의 개발이나 이에 적합한 점착부여수지의 개발을 들 수 있다. 최근에는 제조기술의 진보에 의해 tri-block과 di-block으로 되어 있던 종래의 styrene block 공중합체와 달리 완전 tri-block 공중합체가 얻어지게 되었다. 이는 저분자량의 di-block이 없기 때문에 내열성이나 이행성이 개선되었다고 보고하고 있다.¹⁰ 그러나 내열성, 내온도의존성, 내후성의 개선은 여전히 hot melt 점착제의 해결과제라 할 수 있다. 이에 있어 SIS block 공중합체의 radiation 경화방법의 출현이 있게 되었으며 이것을 더욱 발전시켜 EB 경화형 SIS block 공중합체인 Kraton D-1320X가 개발되었다.¹¹

또 하나는 acryl계 hot melt 점착제의 개발 및 개선을 예로 들 수 있다. 1983년 Rohm & Haas사에서 QR-

969, QR-1053이 발표되었다. 그러나 이것은 열가소가교 메카니즘을 갖는 polyacrylate ionomer이고, 나름대로 성능을 개선할 수 있었다고 하나, 아직 열안정성이 부족하고 그 결과 점도변화가 커 도포성에 문제를 남기고 있다. Hot melt에 있어서 열가소가교의 개념은 수년후 polystyrene macromer에서 유도된 2상분리구조를 갖는 styrene-acryl 공중합체의 개발로 크게 진보했다. 이 공중합체는 조성이 styrene base로 제한되지만 hot melt형 점착제에 유용하다고 보고되어 있다.¹²

그후 acryl 합성기술이 진보함에 따라 1989년 DuPont사에 의해 styrene-acryl 공중합체가 아닌 100% acryl 성분의 새로운 형태의 2상분리구조 block 공중합체가 합성되어 hot melt형 점착제로 응용가능하다고 보고되었다.¹³ 이는 시판되는 점착부여수지와 혼합함으로써 양호한 점착성능을 갖고 polyolefin에 대해서도 잘 점착하며 보통의 styrene계 block 공중합체에 비하여 열안정성이 좋고, 내산화성, 내자외선성이 뛰어나다고 한다.

이와 같이 acryl계 공중합체로 hot melt형 점착제가 만들어져 내후성, 내온도의존성은 해결되었다고 하더라도 「최대의 결함인 내열성을 어떻게 극복해 내야하는가?」라는 hot melt형 점착제의 궁극적인 최대과제가 역시 남게 된다. 시장의 움직임도 변해서 hot melt형 점착제의 응용범위도 넓어지고 밝은 전망도 있을지 모르나 어디까지나 현재의 성능과 품질로 가능한 범위에 머무르고 있는 것이다. 따라서 polymer의 개질과 개발, 가교방법의 개발 등을 앞으로도 계속하여 과제를 하나씩 하나씩 해결함으로써 새로운 응용분야가 개척될 수 있을 것이다.

5.3 액상 경화형 점착제

액상 경화형 점착제의 대부분은 UV, EB 경화형을 의미한다. 이 점착제는 10여년 전부터 본격적인 연구단계로 들어가서 장래 유망한 점착제가 되리라 예상되고 있다. 액상경화형 점착제가 기대되고 있는 최대의 이유는 무용제형 중에서도 현재의 용제형과 동등한 품질과 성능을 얻기 쉽다는데 있다. 액상 경화형 점착제의 구성에서는 수계 emulsion형의 내수성, hot melt형의 내열성과 같은 결함을 생각할 수 없기 때문이다.

액상 경화형의 과제는 연구대상 측면에서는 UV, EB에 의한 가교밀도의 증감과 graft율이 점착물성과 어떻게 관계하는가를 밝혀내는 것이다.

현재 액상경화형 점착제의 대표적인 구성은 radiation 경화가 가능한 monomer 및 oligomer, 특히 acryl계 monomer와 oligomer가 주요물질이며 이들과 상용성이 좋은 점착부여수지로 되어 있다. 기술개발도 oligomer의 개질과 개발, 가교성 monomer의 개발을 중심으로 이루어지고 있다. 그밖에 radical 가교성 불포화 이중결합을 분자안에 갖는 oligomer에 이중결합을 갖지 않는 액상 지방족 또는 지환족 carboxylic acid를 배합한 액상경화

형 점착제 또는 radiation 경화가 가능한 액상 oligomer에 thiol 화합물을 배합한 액상경화형 점착제가 보고되고 있다. 최근 Exxon chemical社가 polyisoprene oligomer 및 polybutadiene oligomer를 중심으로한 EB 경화형 점착제를 개발하였다.¹⁴

UV, EB에 의한 액상경화형 점착제 이외에 열경화도 생각할 수 있다. 예를 들면, 과거 diene계 elastomer의 oligomer에 수지를 배합해서 만든 점착제, 근래에는 polyol, polyisocyanate계의 폴리우레탄 점착제, 가수분해성 규소기를 갖는 polyether를 이용한 점착제가 각기 보고되고 있다.

앞으로 무용제화가 급속히 진행되는 과정에서 현재의 용제형과 동등 이상 수준의 품질과 성능이 확보될 수 있을 것으로 기대되는 액상경화형 점착제는 지금까지와는 다른 시각으로 보지 않으면 안될 것이다.

6. 점착제 및 점착제품의 시장동향

6.1 세계의 점착 Tape/점착 Label 시장¹⁵

표 9에서 나타낸 바와 같이 미국, 유럽, 아시아-태평양의 3지역에서 추정된 점착 tape, 점착 label의 생산량은 1992년에는 약 200억 M²였고, 이 가운데 점착 tape는 128억 M², 점착 label이 70억 M²로 되어 있다. 그중에서도 점착 tape의 경우는 3지역에서 거의 같은 수준의 생산량을 보여 각각 40억 M²로 되어 있다. 성장률을 보면, 아시아-태평양 지역에서 높고 유럽에서는 낮다. 한편 점착 label의 경우는 상대적으로 미국, 유럽에서 높고 아시아-태평양 지역에서 낮다.

6.2 미국의 점착 Tape/점착 Label 시장¹⁵

표 9에서 알 수 있듯이 미국의 점착 tape, 점착 label의 생산량은 각각 44억 M², 31억 M²로 시장규모는 세계 제일이다. 특히 점착 label에 있어서 세계시장 점유율은 44%에 달하고 있다. 미국은 점착제품 시장의 견인차적 위치에 있으며, 미국에서 생산되는 대표적인 점착제품들과 이에 사용되고 있는 점착제 현황을 표 10, 11에 나타냈다. 여기서 보면 사용되고 있는 점착제중 점착 tape는 hot melt형이 압도적으로 많고 점착 label에는 수계 emulsion형이 많다. 그러나 기능성을 중요시하는 공업용

표 9. 세계 점착 Tape 및 Label의 주요 생산량(1992년, 생산량, 억 M²)
() : 구성비율 %

국가/지역	점착 Tape	점착 Label
미 국	44(35)	31(44)
유 럽	43(34)	25(35)
아 시 아- 태 평 양	26(20)	6(9)
일 본	15(11)	8(12)
합 계	128(100)	70(100)

표 10. 미국의 용도별 점착제품 생산량(1992년, 억 M²)
() : 구성비율 %

용도	생산량
포장, Seal용	24(54.5)
공업용	8(18.2)
사무(소비자)용	4(9.1)
보호 및 Masking용	4(9.1)
위생재료 및 의료용	3(6.8)
전기절연 및 전자용	1(2.3)
합계	44(100)

표 11. 미국의 점착제 형태별 소요량(1992년, 단위 Ton)

점착제 형태	점착 Tape						점착 Label
	포장, Seal	공업용	사무용	보호, Masking	위생, 의료	전기, 전자용	
Hot Melt형	29.7	36.6	14.0	4.2	20.5	1.3	27.6
용제형	17.0	40.2	9.8	8.4	6.1	9.4	20.4
수계 Emulsion형	9.1	29.5	8.1	23.4	11.8	0.1	48.0
Calender형	1.2	4.7	1.1	--	2.6	0.2	--
합계	57.0	111.0	33.0	36.0	41.0	11.0	96.0

또는 전기전자용의 경우는 용제형이 사용되는 비율이 높다. 이것은 환경규제가 엄격한 미국에서는 당연한 상황으로 생각된다.

6.3 유럽의 점착 Tape/점착 Label 시장¹⁵

미국과 거의 같은 시장규모를 갖는 유럽은 점착 tape의 생산량이 43억 M², 점착 label의 생산량이 25억 M²로 총생산량이 68억 M²가 된다. 표 12에 유럽에 있어서 대표적인 점착제품의 점착제를 형태별 생산량으로 나타냈다. 여기서 알 수 있듯이 점착 tape의 경우 성능을 중시하는 경향으로 아직 용제형이 많고 점착 label의 경우 수계 emulsion형이 많다. 환경에 대한 대응이 미국에 비해 늦어진 것으로 볼 수 있으나 환경규제가 근래 강화되고 이에 따른 대응변화가 두드러지리라 생각된다.

6.4 일본의 점착 Tape/점착 Label 시장¹⁶

일본의 점착 tape 생산량은 15억 M², 점착 label의 생산량은 8억 M²로 총량으로 23억 M²에 달한다. 생산량으로는 세계시장의 18%의 점유율을 차지하며 세계 2위의 생산량이다. 표 13에 나타난 점착 tape와 label에서 기재별 생산량을 보면 점착 tape의 경우 종이와 플라스틱 필름이 많고 그중에서도 carton box 포장용의 kraft지, OPP, cellophane film이 많다. 또한 점착 label의 경우도 종이를 기재로 하는 것이 압도적으로 많다. 더우기 일본의 경우 점착제의 형태별 생산량을 나타낸 표 14를 보면 고무계 점착제가 많고 acryl 점착제가 다음으로 많이 사용되고 있다. 고무계는 대부분이 tape maker의 자체 생산이고, 주용도는 carton box 포장용이며 일반적인 유통경로를 따르는 것은 일부에 지나지 않는다. Acryl계 점착제는 기능성 점착 tape나 점착 label에 사용되고 tape류에는 용제형, label에는 수계 emulsion형이 사용되고 있다.

표 12. 유럽의 점착제품과 점착제(1992년, 형태별 생산량, 억 M²)

점착제 형태	점착 Tape				점착 Label
	포장, Seal	특수*	보호용	Masking	
Hot Melt형	3.9	2.2	--	0.2	3.3
용제형	22.9	3.8	2.6	2.9	2.4
수계 Emulsion형	0.9	1.2	2.0	--	18.8
합계	27.7	7.2	4.6	3.1	24.5

* 양면, 전기절연, 중량물 포장, 보강 Tape 등

표 13. 일본의 기재별 점착 Tape, 점착 Label(1992년, 출하수량 및 출하금액)

Tape	Label	수량(억 M ²)	금액(백억 ¥)
종이	이	7.0	5.1
직물	물	1.9	4.3
플라스틱 필름		5.4	7.0
특수 기재		0.1	0.7
양면		0.7	3.7
합계	계	15.1	20.8

표 14. 일본의 최근 점착제 생산량(단위 Ton)

종류	년도			
	92년	93년	94년	
Acryl	계	51.8	52.7	59.5
고무	계	69.9	78.4	83.8
기타	계	9.9	6.7	9.8
합계	계	131.6	137.8	153.1

표 15. 아시아-태평양 지역의 점착 Tape, 점착 Label(1992년, 생산량, 억 M²)
() : 구성비율 %

국가	점착 Tape	점착 Label
대만	10.40(40)	1.86(29)
중국	8.32(32)	2.24(35)
한국	3.38(13)	0.83(13)
태국	1.56(6)	0.32(5)
인도	1.04(4)	0.13(2)
뉴질랜드	0.52(2)	--
오스트레일리아	0.52(2)	0.70(11)
필리핀	0.26(1)	0.13(2)
말레이시아/인도네시아	0.26(1)	0.19(3)
합계	26.00(100)	6.40(100)

6.5 아시아-태평양 지역의 점착 Tape/점착 Label 시장¹⁵

1992년의 점착 tape 생산량은 26억 M², 점착 label 생산량은 6.4억 M²로 총량은 32.4억 M²이다. 이는 지역으로 볼 때 미국, 유럽 다음으로 많은 양이다. 표 15에 나타난 국가별 생산량을 보면 대만, 중국, 한국의 순서이고 태국, 인도가 뒤를 잇고 있다. 이 지역의 시장특징은 표 16, 17에 나타난 것처럼 점착제는 다른 지역 특히 일본, 유럽에 비하여 acryl계 점착제의 사용비율이 높고 압도적으로 OPP필름 기재의 tape가 많다.

표 16. 아시아-태평양 지역의 점착 Tape 형태별 생산량(1992년)

형태 분류	생산량(억 M ²)	구성비율(%)
Acryl계 용제형	8.56	33.0
Acryl계 수계형	2.60	10.0
고무/수지	13.26	51.0
Hot Melt형	1.30	5.0
기 타	0.26	1.0
합 계	26.00	100.0

표 17. 아시아-태평양 지역의 점착 Tape의 기재별 생산량

기재 분류	생산량(억 M ²)	구성비율(%)
OPP Film	16.12	62.0
종 이	3.38	13.0
PVC Film	3.64	14.0
Cellophane	1.04	4.0
기 타	1.82	7.0
합 계	26.00	100.0

7. 맺 음 말

이상으로 간략히 고찰해 본 바와 같이 세계 각국의 환경보존 무드의 확대와 이에 따른 인식 및 규제확산에 의해 점착제의 무용제화가 가속화 되고 있으며, 이와 더불어 기존의 용제형 점착제의 물성을 능가하는 무용제형으로 물성의 고기능화를 위한 연구도 활발히 진행되고 있다. 국내의 경우 점착제 및 점착제품 Maker들도 이러한 상황을 인식하고 있으면서도 기초기술의 부족과 영세성으로 무용제형 점착제의 연구에 뒤처지는 실정이다. 국내 점착 관련산업체가 현실적인 어려움으로 미래를 준비하는 제품의 연구개발에 투자하지 않으면 결국은 세계 점착

관련산업의 추세에 뒤지게 될 것은 분명하다.

일본이나 미국의 경우 점착관련산업에 대한 산학협동이 잘 이루어져 점착제 및 그 응용제품에 대한 과학적 접근이 상당히 진전된 상태이다. 세계 점착산업의 중심역할을 하기 위해서는 관련업체의 관심 및 투자도 중요하지만 무엇보다 중요한 것은 관련학계의 인력, 산업기술 인력이 이를 뒷받침해 난제 해결에 동참해야 한다는 인식을 갖는 것이라 하겠다.

참 고 문 헌

1. Frank W. Reinhart, Adhesion and Adhesive, Fundamentals and Practice, p. 11, Society of Chem. Ind. (1954).
2. 地畑健吉, 接着·粘着の事典, 121 (1986).
3. D. Satas, Handbook of pressure sensitive adhesive technology, 2nd Ed. (1989).
4. 地畑健吉, 일본점착협회지, 19(9), 31 (1983).
5. D. Kuespet, Adhesive Age, pp. 31-34, Jan. (1975).
6. J. Miron, I. Skeist, Adhesive Age, pp. 35-38, Jan. (1978).
7. T. G. Wood, Adhesive Age, pp. 19-23, July (1987).
8. S. W. Medina, Tappi Journal, pp. 147-152, March (1989).
9. 沖倉元治, 接着, 33(6), 36 (1989).
10. F. C. Jagisch, Adhesive Age, pp. 17-22, Sept. (1991).
11. F. C. Jagisch, PSTC Technical Seminar Proceeding (1991).
12. P. A. Macinelli, S. O. Noris, Adhesive Age, pp. 17-21, Sept. (1985).
13. P. A. Macinelli, Adhesive Age, pp. 18-23, Sept. (1989).
14. R. W. Looney, Adhesive Age, pp. 30-34, April (1991).
15. 吉田亨義, 接着, 38(6), 13 (1994).
16. 綜合包裝出版(株), '93 粘着テープ, 粘着ラバルの市場動向.